Доклады Академии наук СССР 1974. Том 214, № 1

УДК 662.349.5:662.775

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

М. А. АЛЬТШУЛЕР, член-корреспондент АН СССР Б. В. ДЕРЯГИН, И. Н. ЧИСТЯКОВА

О МЕХАНИЗМЕ ДИФФУЗИОННОГО ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ИЗ КАПИЛЛЯРНЫХ СИСТЕМ

Химические методы добычи полезных ископаемых, основанные на диффузиопном выщелачивании растворимых веществ из пористых горных пород, относятся к числу наиболее перспективных (1-7). Особый интерес представляет использование методов диффузионного выщелачивания для переработки руд с низким содержанием подлежащих извлечению веществ или для повторной разработки ранее разрабатывавшихся месторождений.

Несмотря на наличие общих стадий в процессах извлечения из богатых и бедных руд (взаимодействие растворителя с извлекаемым веществом, растворение и диффузия растворенного вещества), эти процессы протекают по-разному, что говорит о необходимости уточнения наших представлений об особенностях этих процессов, Задача о диффузионном выщелачивании из богатых руд адэкватна задаче об извлечении растворимых веществ из капилляров, целиком заполненных растворимым веществом в виде твердой фазы или раствора. Основные закономерности процесса выщелачивания из таких систем подробно изучены (5-8). В бедных рудах лишь небольшая часть порового пространства занята извлекаемым веществом; основная часть этого объема запята воздухом или иным газом. Поэтому доступ растворителя к извлекаемому веществу становится возможным лишь на завершающих стадиях пропитки, а сама пропитка протекает крайне медленно и может контролировать весь процесс в целом. Это связано с преобладанием диффузионного механизма пропитки (°) в условиях, способствующих защемлению газов, содержащихся в порах рудных матерналов (2, 7). Помимо этого, в некоторых случаях возможно образование газов в порах горных пород в результате химических реакций с растворителем $(^7)$.

Приведенные данные позволяют полагать задачу об извлечении из бедных или ранее перерабатывавшихся руд адэкватной задаче об извлечении из тупиковых капилляров, в которых подлежащее извлечению вещество занимает лишь некоторую, удаленную от устья капилляров часть; другая часть занята воздухом или иным газом, растворение и диффузию которых необходимо учитывать при анализе процессов выщелачивания из

бедных руд.

В работе была изучена динамика пропитки и извлечения из стеклянных тупиковых капилляров в условиях защемления углекислого газа, воздуха и их смесей. Измерения скорости пропитки проводились при помощи компаратора ИЗА-2. Представленные на рис. 1 кривые пропитки капилляров с воздухом и углекислым газом хорошо согласуются с теорией (9). Пропитка в условиях защемления смесей труднорастворимых (воздух) и легкорастворимых (углекислый газ) газов также идет по диффузионному механизму, который осложняется изменяющимся в процессе пропитки соотношением трудно- и легкорастворимых составляющих газовой смеси.

На тех же капиллярах, полностью или частично заполненных извлекаемым веществом, проводились опыты по диффузионному извлечению. Для удобства наблюдений в качестве извлекаемого вещества использовали красители фиолет кристаллический и малахитовый зеленый. Стеклянные капилляры набивали красителем в виде высокодисперсного порошка так, чтобы пористость «столбиков» красителя в капилляре составляла $\sim 50\,\%$. Концентрацию красителей в растворителе (дистиллированная вода) определяли на фотоэлектроколориметре ФЭК-60. Капилляры выдерживали дли-

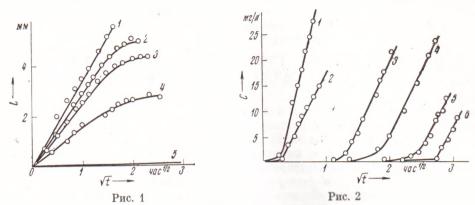


Рис. 1. Пропитка тупиковых капилляров в атмосфере углекислого газа (1), воздуха (5) и их смесей: 2-90% СО $_2+10\%$ воздуха, 3-80% СО $_2+20\%$ воздуха, 4-50% СО $_2+50\%$ воздуха. Здесь и на рис. 2 длина капилляра 7 мм, радиус 0,2 мм

Рис. 2. Извлечение малахитового зеленого в атмосфере воздуха (1) и ${
m CO_2}$ (2-6) из капилляров с различной длиной незаполненной части l: l, l = l = l = l , l = l = l , l = l = l , d = d = d , d = d = d , d =

тельное время в атмосфере воздуха или СО₂, после чего капилляры помещали в растворитель и проводили опыты по извлечению.

Динамика процесса извлечения из частично заполненных капилляров показана на рис. 2. Здесь же для сравнения приведена кривая извлечения

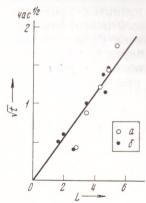


Рис. 3. Время формирования градиента концентраций в зависимости от длины незаполненной части капилляра. а — фиолет кристаллический, б — малахит зеленый

из капилляра, целиком наполненного красителем (кривая 1). Извлечение из такого капилляра начинается сразу после контакта с растворителем. Скорость выщелачивания в этом случае определяется соотношением потоков за счет молекулярной диффузии и конвективного переноса. О влиянии конвективного переноса на скорость извлечения свидетельствует кривая 2. Условия опыта идентичны условиям опыта кривой 1, с той только разницей, что поровое пространство в первом случае занято воздухом, обусловившим низкую скорость пропитки и конвективного переноса. Начальный участок кривой извлечения соответствует начальной, быстрой стадии пропитки, когда конвективная часть потока почти полностью подавляет встречный поток от молекулярной диффузии. При более высоких скоростях пропитки или меньших концентрациях извлекаемого вещества суммарный поток может быть равным нулю, вплоть до завершения пропитки (10). Переход к диффузионной стадии пропитки сопровождается изменением скорости извлечения, причем, поскольку по мере про-

нитки, с одной стороны, убывает градиент концентрации, а с другой стороны, величина конвективного члена, скорость извлечения остается постоянной, вплоть до изменения гидродинамического режима извлечения (окончание пропитки).

По-другому идет извлечение из капилляров с незаполненными извлекаемым веществом участками. Вслед за диффузионной стадией пропитки

наблюдается смыкание мениска с извлекаемым веществом. Продолжительность этой стадии определяется капиллярными свойствами системы и растворимостью защемленного газа. Извлечение начинается не сразу после контакта растворителя с красителем. Ему предшествует период, во время которого происходит формирование градиента концентраций вдоль участка капилляра, ранее заполненного газом. Продолжительность этого периода пропорциональна квадрату длины незаполненного участка капилляра (рис. 3). Затем извлечение идет по стационарному режиму со скоростью, равной скорости извлечения из целиком заполненного капилляра.

Таким образом, общая продолжительность процесса извлечения складывается из стадий пропитки, формирования градиента концентраций в ранее незаполненной части капилляров и самого диффузионного извлечения. Сравнение кривых 2 и 6 (рис. 2) показывает, что продолжительность стадии пропитки и формирования градиента концентраций может превышать продолжительность стадии диффузионного извлечения и, таким образом, общая продолжительность процесса может определяться этими ста-

диями.

Институт физической химии Академии наук СССР Москва Поступило 26 VII 1973

ЦИТИРОВАННАЯ ЈІИТЕРАТУРА

¹ А. И. Калабин, Добыча полезных ископаемых подземным выщелачиванием (Разработка рудных месторождений физико-химическими и микробиологическими методами), 1969. ² В. Г. Бахуров, С. Г. Вечеркин, И. К. Луценко, Подземное выщелачивание урановых руд, 1969. ³ С. И. Митрофанов и др., Комбинированные методы переработки окисленных и смешанных медных руд, 1970. ⁴ И. Н. Пласкин, Д. М. Юхтанов, Гидрометаллургия, 1949. ⁵ Г. А. Аксельруд, Теория диффузионного извлечения веществ из пористых тел, Львов, 1959. ⁶ Г. А. Аксельруд, Массообмен в системе твердое тело — жидкость, Л., 1970. ⁷ В. Г. Бахуров, И. К. Руднева, Химическая добыча полезных ископаемых, 1972. ⁸ А. Lusken, А. Love, K. Dialer, Chem. Ing.-Тесhn., 41, 309 (1969); Е. L. Piret, Chem. Eng. Progr., 47, 628 (1951). ⁹ Б. В. Дерягин, М. А. Альтшулер, ДАН, 152, № 4 (1963). ¹⁰ Б. В. Дерягин, М. А. Альтшулер, ДАН, 146, № 1 (1962).